



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-079364

[ST.10/C]:

[JP2001-079364]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECEIVED

MAY 2002

RECEIVED

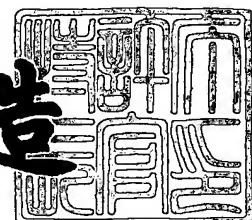
MAY 24 2002

TC 1700

2002年 3月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3015179

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-36442

【提出日】 平成13年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/38

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 宮宅 一仁

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱転写記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも光熱変換物質および樹脂を含有する光熱変換層と、顔料および樹脂を含有する画像形成層をこの順に有する熱転写記録材料において、光熱変換層および画像形成層中に含有される樹脂としてどちらも非水溶性の樹脂を使用することを特徴とし、2400dpi以上の高解像度の画像を記録するのに用いる熱転写記録材料。

【請求項 2】 前記光熱変換層中に含有する樹脂が、SP値が16～22である疎水的溶剤に溶解することを特徴とする請求項 1 に記載の熱転写記録材料。

【請求項 3】 前記画像形成層中に含有する樹脂が、SP値が16～30である非水溶剤に溶解することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱転写記録材料。

【請求項 4】 前記光熱変換層を設ける際は樹脂を溶解させる溶剤として疎水的溶剤を用い、画像形成層を設ける際は樹脂を溶解させる溶剤として非水溶剤を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 3 にいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 5】 前記画像形成層を形成するための塗布溶剤への光熱変換層の光熱変換物質の溶解度が1wt%以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 6】 前記画像形成層を形成するための塗布溶剤への光熱変換層の樹脂の溶解度が1wt%以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 7】 前記光熱変換層の樹脂の光熱変換層を形成するための塗布溶剤への溶解度が0.1wt%以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 8】 前記光熱変換層を形成するための塗布溶剤への光熱変換物質の溶解度が0.1wt%以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 9】 前記光熱変換物質が赤外線吸収色素であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 1 0】前記画像形成層の樹脂の画像形成層を形成するための塗布溶剤への溶解度が 0.1wt% 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 1 1】前記光熱変換層と前記画像形成層との間に中間層を設けることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料。

【請求項 1 2】前記熱転写記録材料を逐次塗布で形成することを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料の製造方法。

【請求項 1 3】受像層を有する受像材料と、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する熱転写記録材料とを用い、熱転写記録材料の画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、熱転写記録材料の支持体側から光を照射して、画像形成層の光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する工程を有する多色画像形成方法において、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の熱転写記録材料を用いることを特徴とする多色画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光を用いて高解像度のフルカラー画像を形成する多色画像形成方法に用いられる熱転写記録材料に関する。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザー記録により、印刷分野におけるカラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいはマスク画像を作製するのに有用な多色画像形成方法で使用する熱転写記録材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

グラフィックアート分野では、カラー原稿からリスフィルムを用いて作製された一組の色分解フィルムを使用して印刷版の焼付けが行われるが、一般に、本印刷（実際の印刷作業）の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラープルーフを作製している。カラープルーフには、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。また、実際の印刷物に近似したカラープルーフを得る

ために、カラープルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される材料、例えば基材としては印刷本紙を、色材としては顔料を用いることが好ましい。また、カラープルーフの作製方法としては、現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

## 【 0 0 0 3 】

乾式のカラープルーフ作製法として、最近の印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムは、特に高画質のカラープルーフを作製するのが目的であり、一般的には、150線／インチ以上の網点画像を再現する。デジタル信号から高画質のプルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザー光を記録ヘッドとして用いる。このため、レーザー光に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

## 【 0 0 0 4 】

レーザー光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶融性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶融転写シート（特開平5-58045号公報）が知られている。これらの記録材料を用いる画像形成方法では、光熱変換層のレーザー光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が溶融し、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

## 【 0 0 0 5 】

また、特開平6-219052号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（0.03～0.3 $\mu$ m）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートが開示されている。この熱転写シートでは、レーザー光が照射されることによって、前記熱剥離層の介在により結合されている画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、低減され、熱転写シート上に積層配置した受像シート上に、高精細な画像が形成される。前記熱転写シート

を用いた画像形成方法は、所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザー光の照射を受けた領域で、熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用している。

#### 【0006】

これらの画像形成方法は、受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷本紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は、高精細な画像が容易に得られるという利点を有し、カラープルフ（DDCP：ダイレクト・ディジタル・カラープルフ）、あるいは高精細なマスク画像を作製するのに有用である。

#### 【0007】

レーザー光で画像記録をする際に、記録時間を短縮するために、複数のレーザービームを用いた、マルチビームからなるレーザー光が近年使用されている。従来の熱転写シートを用いてマルチビームであるレーザー光で記録すると、受像シート上に形成された転写画像の画像濃度が不十分となる場合がある。特に画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザー記録した場合に著しくなる。本発明者が検討した結果、画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザー照射した場合に生じる転写ムラが原因であることがわかった。

#### 【0008】

従来、熱転写記録材料では光熱変換層に水や親水性の溶剤に可溶な樹脂や色素を使用することによって湿度依存性が悪くなっていた。また、水溶性の画像形成層についても吸湿率の変動が大きく湿度依存性を悪化させる原因であることがわかった。しかし、光熱変換物質が赤外線吸収色素の場合、画像形成層を色素が溶解する溶剤で塗布すると画像形成層の塗布時に色素が色材層へ移行するという問題が生じた。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、熱転写記録材料の湿度依存性を改良し、光熱変換物質、特に

赤外線吸収色素が画像形成層塗布時に画像形成層へ移行するのを防止することである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

C T P (Computer To Plate) 時代ではフィルムレスとなり校正刷りやアナログ式カラープルーフから代わるコントラクトプルーフが必要となる。顧客の承認を得るためには印刷物やアナログ式カラープルーフと一致した色再現性が要求され、印刷インクと同じ顔料系色材を使用し、本紙への転写性が可能であり、モワレ等のない D D C P システムを開発した。この目標としては本紙転写が可能、印刷インクと同じ顔料系色材を使用し、印刷物近似性の高い大サイズ (A 2 / B 2 ) デジタルダイレクトカラープルーフシステムである。本発明は、レーザー薄膜熱転写方式を用い、顔料系色材を使用し、実網点記録を行って本紙転写できる方式に好適に利用することが可能な熱転写記録材料である。

【 0 0 1 1 】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

< 1 > 支持体上に少なくとも光熱変換物質および樹脂を含有する光熱変換層と、顔料および樹脂を含有する画像形成層をこの順に有する熱転写記録材料において、光熱変換層および画像形成層中に含有される樹脂としてどちらも非水溶性の樹脂を使用することを特徴とし、2400dpi以上の高解像度の画像を記録するのに用いる熱転写記録材料。

< 2 > 前記光熱変換層中に含有する樹脂が、SP値が16～22である疎水的溶剤に溶解することを特徴とする< 1 >に記載の熱転写記録材料。

< 3 > 前記画像形成層中に含有する樹脂が、SP値が16～30である非水溶剤に溶解することを特徴とする< 1 >または< 2 >に記載の熱転写記録材料。

< 4 > 前記光熱変換層を設ける際は樹脂を溶解させる溶剤として疎水的溶剤を用い、画像形成層を設ける際は樹脂を溶解させる溶剤として非水溶剤を用いることを特徴とする< 1 >～< 3 >にいずれか1つに記載の熱転写記録材料。

< 5 > 前記画像形成層を形成するための塗布溶剤への光熱変換層の光熱変換物質の溶解度が1wt%以下であることを特徴とする< 1 >～< 4 >のいずれか1つに記



載の熱転写記録材料。

< 6 > 前記画像形成層を形成するための塗布溶剤への光熱変換層の樹脂の溶解度が1wt%以下であることを特徴とする< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料。

< 7 > 前記光熱変換層の樹脂の光熱変換層を形成するための塗布溶剤への溶解度が0.1wt%以上であることを特徴とする< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料。

< 8 > 前記光熱変換層を形成するための塗布溶剤への光熱変換物質の溶解度が0.1wt%以上であることを特徴とする< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料。

< 9 > 前記光熱変換物質が赤外線吸収色素であることを特徴とする< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料。

< 1 0 > 前記画像形成層の樹脂の画像形成層を形成するための塗布溶剤への溶解度が0.1wt%以上であることを特徴とする< 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料。

< 1 1 > 前記光熱変換層と前記画像形成層との間に中間層を設けることを特徴とする< 1 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料。

< 1 2 > 前記熱転写記録材料を逐次塗布で形成することを特徴とする< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料の製造方法。

< 1 3 > 受像層を有する受像材料と、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する熱転写記録材料とを用い、熱転写記録材料の画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、熱転写記録材料の支持体側から光を照射して、画像形成層の光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する工程を有する多色画像形成方法において、< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載の熱転写記録材料を用いることを特徴とする多色画像形成方法。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の熱転写記録材料について説明するが、便宜上、単に熱転写シートと呼ぶ。

本発明の熱転写シートは、シャープな網点による熱転写画像を実現し、かつ本紙転写及びB2サイズ記録（515mm×728mm、ただし、B2サイズは543mm×765mm）が可能であるシステムに有効かつ好適である。

この熱転写画像は2400～2540dpiの解像度で印刷線数に応じた網点画像とすることができる。1つ1つの網点はにじみ・欠けがほとんどなく形状が非常にシャープであるため、ハイライトからシャドーまでの高範囲の網点をクリアーに形成することができる。その結果、イメージセッターやCTPセッターと同じ解像度で高品位な網点出力が可能であり、印刷物近似性の良い網点と階調を再現することができる。

#### 【0013】

また、この熱転写画像は、網点形状がシャープであるためレーザービームに対応した網点を忠実に再現でき、また記録特性の環境温湿度依存性が非常に小さいため、幅広い温湿度環境下で色相・濃度とも安定した繰り返し再現性を得ることができる。

この熱転写画像は、印刷インクに使用されている着色顔料を用いて形成されており、また繰り返し再現性が良好なため高精度のCMS(カラーマネージメントシステム)を実現できる。

また、この熱転写画像は、Japanカラー、SWOPカラーなどの色相、即ち、印刷物の色相とほぼ一致させることができ、蛍光灯や白熱灯など光源が変わったときの色の見え方についても印刷物と同様の変化を示すことができる。

#### 【0014】

また、この熱転写画像は、ドット形状がシャープなので、微細文字の細線がきれよく再現できる。レーザー光により発生した熱が、面方向に拡散せずに転写界面まで伝えられ、加熱部／非加熱部の界面で画像形成層がシャープに破断する。このために、熱転写シートにおける光熱変換層の薄膜化と画像形成層の力学特性を制御する。

ところで、シミュレーションでは、光熱変換層は瞬間的に約700℃に達すると推定され、膜が薄いと変形や破壊がおこりやすい。変形・破壊が起こると光熱変換層が転写層とともに受像シートに転写したり、転写像が不均一になるという実

害を生じる。一方、所定の温度を得るには膜中に光熱変換物質を高濃度に存在させねばならず、色素の析出や隣接層への移行といった問題も発生する。

このため、光熱変換特性の優れた赤外線吸収色素及びポリイミド系などの耐熱性バインダーを選定することにより、光熱変換層を約 $0.5\mu\text{m}$ 以下に薄膜化することが好ましい。

#### 【0015】

また、一般的には、光熱変換層の変形が起こったり、または画像形成層そのものが高熱により変形すると、受像層に転写した画像形成層はレーザー光の副走査パターンに対応した厚みムラを生じ、そのため画像が不均一になり見かけの転写濃度が低下する。この傾向は画像形成層の厚みが薄いほど顕著である。一方、画像形成層の厚みが厚いとドットのシャープさが損なわれかつ感度も低下する。

この相反する性能を両立させるために、ワックス等の低融点物質を画像形成層に添加することより転写ムラを改良することが好ましい。また、バインダーの代わりに無機微粒子を添加することにより層厚を適正に上げることで、加熱部／非加熱部の界面で画像形成層がシャープに破断するようにし、ドットのシャープさ・感度を保ちつつ転写ムラを改良することができる。

#### 【0016】

また、一般にワックス等の低融点物質は、画像形成層表面に滲み出たり、結晶化する傾向があり、画質や熱転写シートの経時安定性に問題を生じる場合がある。

この問題に対処するためには、画像形成層のポリマーとのSP値差が小さい低融点物質を使用することが好ましく、ポリマーとの相溶性を上げ、低融点物質の画像形成層からの分離を防止することができる。また、構造の異なる数種類の低融点物質を混合することで共融化させ結晶化を防止することも好ましい。その結果、ドット形状がシャープでかつむらの少ない画像が得られる。

また、一般に、熱転写シートの塗布層が吸湿することで層の力学物性と熱物性が変化し、記録環境の湿度依存性が生じる。

この温湿度依存性を少なくするためは、光熱変換層の色素/バインダー系、および画像形成層のバインダー系を有機溶剤系にすることが好ましい。また、受像

層のバインダーとしてポリビニルブチラルを選択すると共にその吸水性を小さくするためにポリマー疎水化技術を導入することが好ましい。ポリマー疎水化技術としては、特開平 8 - 2 3 8 8 5 8 号公報に記載のようにヒドロキシル基を疎水基と反応させたり、2 つ以上のヒドロキシル基を硬膜剤で架橋するなどが挙げられる。

## 【 0 0 1 7 】

また、通常、レーザー露光による印画時に画像形成層にも約 500℃ 以上の熱がかかり、従来使用していた顔料では熱分解してしまうものがあったが、耐熱性の高い顔料を画像形成層に採用することによりこれを防止することができる。

そして、印画時の高熱により、赤外線吸収色素が光熱変換層から画像形成層に移行すると、色相が変化してしまうのを防止するために、前述したように保持力の強い赤外吸収色素/バインダーの組み合わせで光熱変換層を設計することが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

一般に、高速印画ではエネルギー不足となり特にレーザー副走査の間隔に対応する隙間が発生する。前述したように光熱変換層の色素高濃度化および光熱変換層・画像形成層の薄膜化は、熱の発生/伝達の効率を上げることができる。さらに、加熱時に画像形成層がわずかに流動し隙間を埋める効果と受像層との接着性をあげる目的で、画像形成層へ低融点物質を添加することが好ましい。また、受像層と画像形成層との接着性を上げ、転写した画像の強度を十分持たせるために、受像層のバインダーとして例えば、画像形成層と同じポリビニルブチラルを採用することが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

受像シートと熱転写シートは、真空密着によりドラム上に保持されることが好ましい。この真空密着は両シートの接着力制御により画像を形成しているため受像シートの受像層面と転写シートの画像形成層面のクリアランスに画像転写挙動が非常に敏感なので重要である。ゴミ等異物のきっかけで材料間のクリアランスが広がってしまうと画像欠陥や画像転写ムラが生じてしまう。

このような画像欠陥や画像転写ムラを防止するには、熱転写シートに均一な凹

凸をつけることで、エアーのとおりをよくし均一なクリアランスを得ることが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

熱転写シートに凹凸をつける方法としては、一般にエンボス処理等の後処理、塗布層へのマット剤添加があるが、製造工程簡略化、材料の経時安定化のためにマット剤添加が好ましい。マット剤は塗布層厚みより大きいものが必要であり、マット剤を画像形成層に添加するとマット剤の存在する部分の画像が欠落するという問題が発生するので、最適な粒径のマット剤を光熱変換層に添加することが好ましく、これにより画像形成層そのものはほぼ均一な厚みとなり、欠陥のない画像を受像シート上に得ることができる。

## 【 0 0 2 1 】

これまで述べたようなシャープなドットを確実に再現するため、記録装置側も高精度な設計が要求される。従来のレーザー熱転写用記録装置と基本的構成は同様である。この構成はハイパワーの複数のレーザーを備えた記録ヘッドが、ドラム上に固定された熱転写シートと受像シートにレーザーを照射して記録する、いわゆるヒートモードのアウトードラム記録システムである。その中で、以下の態様が好ましい構成である。

受像シート及び熱転写シートの供給は、全自動ロール供給とする。受像シート及び熱転写シートの記録ドラムへの固定は真空吸着とする。記録ドラム上には多数の真空吸着孔を形成し、ドラム内部をブロアや減圧ポンプなどにより減圧にすることによりシートがドラムに吸着される。受像シートが吸着されている上から熱転写シートがさらに吸着されるために、熱転写シートのサイズを受像シートより大きくする。最も記録性能に影響の大きい熱転写シートと受像シートの間のエアーは、受像シートの外の熱転写シートだけのエリアから吸引される。

## 【 0 0 2 2 】

本装置では、B 2 サイズという大面積のシートを何枚も排出台上に重ねて集積できるものとする。そのためにエアーを両シートの上に噴出して後から排出されるシートを浮き上がらせる方法を採用するものとする。

本装置の構成例を図 2 に示す。

以上のような本装置でのシーケンスを説明する。

- 1) 記録装置 1 の記録ヘッド 2 の副走査軸が副走査レール 3 により、また記録ドラム 4 の主走査回転軸並びに熱転写シートローディングユニット 5 が原点に復帰する。
- 2) 受像シートロール 6 が搬送ローラ 7 によってほどかれて記録ドラム 4 上に受像シート先端が記録ドラムに設けられた吸引孔を介して真空吸引されて固定される。
- 3) 記録ドラム 4 上にスクイーズローラ 8 が降りてきて、受像シートを抑えつけながら、ドラムの回転により受像シートがさらに規定量搬送されたところで停止しカッター 9 によって規定長に切断される。
- 4) 更に記録ドラム 4 が 1 周して受像シートのローディングが終了する。
- 5) 次に受像シートと同様のシーケンスで、1 色目ー黒ーの熱転写シート K が熱転写シートロール 10 K から繰り出され、切断されてローディングされる。
- 6) 次に記録ドラム 4 が高速回転を始め、副走査レール 3 上の記録ヘッド 2 が動き始め、記録開始位置に到達したところで記録画像信号に従って記録ヘッド 2 により記録レーザーが記録ドラム 4 上に照射される。記録終了位置で照射を終了し、副走査レール動作、ドラム回転が停止する。副走査レール上の記録ヘッドを原点に戻す。
- 7) 記録ドラム上に受像シートを残したまま、熱転写シート K だけを剥がしとる。そのため、熱転写シート K の先端を爪でひっかけて排出方向に引っ張り出して、廃棄口 32 から廃棄箱 35 へ廃棄する。
- 8) 5) ～ 7) を残りの 3 色分繰り返す。記録順序は黒の次は、シアン、マゼンタ、イエローの順序である。即ち、2 色目ーシアンの熱転写シート C が熱転写シートロール 10 C から、3 色目ーマゼンターの熱転写シート M が熱転写シートロール 10 M から、4 色目ーイエローの熱転写シート Y が熱転写シートロール 10 Y から順次繰り出される。一般の印刷順序とは逆であるが、これは後の工程の本紙転写によって本紙上の色順序が逆になるからである。
- 9) 4 色が完了すると、最後に記録済みの受像シートを排出台 31 まで排出する。ドラムから剥がしとる方法は 7) の熱転写シートと同じであるが、熱転写シー

トと違い廃棄しないので、廃棄口 3 2 まで進んだところでスイッチバックによって排出台に戻す。排出台に排出される際には、排出口 3 3 の下からエアー 3 4 を噴出して複数枚の集積を可能にしている。

## 【 0 0 2 3 】

上記熱転写シートロール及び受像シートロールの供給部位又は搬送部位の何れかの搬送ローラ 7 に、表面に粘着材料が配設された粘着ローラーを用いることが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

粘着ローラーを設けることにより、熱転写シート及び受像シートの表面をクリーニングすることができる。

## 【 0 0 2 5 】

粘着ローラーの表面に配設される粘着材料としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体 (SEBS)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (NBR)、ポリイソプレン樹脂 (IR)、スチレン-イソプレン共重合体 (SIS)、アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブチルゴム、ポリノルボルネン等が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

粘着ローラーは熱転写シート及び受像シートの表面と接触することにより、その表面をクリーニングすることができ、接触圧は接触していれば格別限定されない。

## 【 0 0 2 7 】

熱転写シートの画像形成層表面の表面粗さ  $R_z$  とその裏面層表面の表面粗さ  $R_z$  の差の絶対値が 3.0 以下であり、受像シートの受像層表面の表面粗さ  $R_z$  とその裏面層表面の表面粗さ  $R_z$  の差の絶対値が 3.0 以下であることが好ましい。このような構成により、上記のクリーニング手段と相俟って画像欠陥を防止でき、搬送ジャムをなくし、更にドットゲイン安定性を向上させることができる。

## 【 0 0 2 8 】

本明細書で、表面粗さRzというのは、JISのRz（最大高さ）に相当する十点平均面粗さのことをいい、粗さの曲面から基準面積分だけ抜き取った部分の平均面を基準面として、最高から5番目までの山の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の深さの平均値との距離を入力換算したものである。測定には東京精密（株）製の触針式の3次元粗さ計（サーファム570A-3DF）を用いる。測定方向は縦方向とし、カットオフ値は0.08mm、測定面積は0.6mm×0.4mm、送りピッチは0.005mm、測定スピードは0.12mm/sである。

## 【 0 0 2 9 】

上記の熱転写シートの画像形成層表面の表面粗さRzとその裏面層表面の表面粗さRzの差の絶対値は1.0以下であり、また受像シートの受像層表面の表面粗さRzとその裏面層表面の表面粗さRzの差の絶対値が1.0以下であることが上記の効果をさらに向上させる観点から好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

更に、別の態様としては、熱転写シートの画像形成層表面とその裏面層表面の表面粗さ及び／又は受像シートの表裏面の表面粗さRzが2～30 $\mu$ mであることが好ましい。このような構成によって、上記のクリーニング手段と相俟って画像欠陥を防止でき、搬送ジャムをなくし、更にドットゲイン安定性を向上させる。

## 【 0 0 3 1 】

また熱転写シートの画像形成層の光沢度は80～99であることも好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

光沢度は、画像形成層表面の平滑性に大きく依存し、画像形成層層厚の均一性を左右し得る。光沢度が高い方が画像形成層として均一で高精細画像への用途により適しているが、平滑性が高いと搬送時の抵抗はより大きくなり、両者がトレード・オフの関係である。光沢度が80～99の範囲であると、両者の両立が可能でバランスが取れる。

## 【 0 0 3 3 】

粘着ローラーに使用する粘着性を有する素材のビッカース硬さHvは50kg/mm<sup>2</sup>（ $\approx$ 490MPa）以下であることが、異物であるゴミを十分に取り除き、画像欠陥を抑制可能であることから好ましい。



## 【 0 0 3 4 】

ビッカース硬さというのは、対面角が136度の正四角錐形のダイヤモンド圧子に静荷重をかけて硬さを測定した硬さであり、ビッカース硬さHvは以下の式で求められる。

## 【 0 0 3 5 】

$$\text{硬さHv} = 1.854 P / d^2 \text{ (kg/mm}^2\text{)} \doteq 18.1692 P / d^2 \text{ (MPa)}$$

ここでP:荷重の大きさ(kg)、d:くぼみの正方形の対角線長さ(mm)。

## 【 0 0 3 6 】

また本発明においては、上記の粘着ローラーに使用する粘着性を有する素材の20℃における弾性率が200kg/cm<sup>2</sup> (≒19.6MPa) 以下であることが、上記と同様に異物であるゴミを十分に取り除き、画像欠陥を抑制可能であることから好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

次に、レーザーを用いた薄膜熱転写による多色画像形成の機構の概略を図1を用いて説明する。

熱転写シート10のブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)またはイエロー(Y)の顔料を含む画像形成層16の表面に、受像シート20を積層した画像形成用積層体30を用意する。熱転写シート10は、支持体12と、その上に、光熱変換層14、及び更にその上に、画像形成層16を有し、受像シート20は、支持体22と、その上に、受像層24を有し、熱転写シート10の画像形成層16の表面には、受像層24が接触するように積層される(図1(a))。その積層体30の熱転写シート10の支持体12側から、レーザー光を画像様に時系列的に照射すると、熱転写シート10の光熱変換層14のレーザー光被照射領域が発熱し、画像形成層16との密着力が低下する(図1(b))。その後、受像シート20と熱転写シート10とを剥離すると、画像形成層16のレーザー光被照射領域16'が、受像シート20の受像層24上に転写される(図1(c))。

## 【 0 0 3 8 】

多色画像形成においては、光照射に用いられるレーザー光は、マルチビーム光

であることが好ましく、特にマルチビーム 2 次元配列であることが好ましい。マルチビーム 2 次元配列とは、レーザー照射によって記録する際に、複数のレーザービームを使用し、これらのレーザービームのスポット配列が、主走査方向に沿って複数列、副走査方向に沿って複数行からなる 2 次元平面配列をしていることをいう。

マルチビーム 2 次元配列であるレーザー光を使用することにより、レーザー記録に要する時間を短縮することができる。

#### 【 0 0 3 9 】

使用されるレーザー光は、マルチビームであれば特に制限なく使用することができ、アルゴンイオンレーザー光、ヘリウムネオンレーザー光、ヘリウムカドミウムレーザー光等のガスレーザー光、YAGレーザー光等の固体レーザー光、半導体レーザー光、色素レーザー光、エキシマレーザー光等の直接的なレーザー光が利用される。あるいは、これらのレーザー光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等も用いることができる。多色画像形成方法においては、出力パワーや変調のし易さ等を考慮すると、半導体レーザー光を用いることが好ましい。多色画像形成方法では、レーザー光は、光熱変換層上でのビーム径が  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  (特に  $6 \sim 30 \mu\text{m}$ ) の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は  $1 \text{ m/秒}$  以上 (特に  $3 \text{ m/秒}$  以上) とすることが好ましい。

#### 【 0 0 4 0 】

また、多色画像形成は、ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚より大きく、かつ、 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$  であることが好ましい。このようにすることにより、ブラックの熱転写シートをレーザー照射した際に、転写ムラによる濃度の低下を抑えることができる。

前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が  $0.5 \mu\text{m}$  未満であると、高エネルギーで記録した際に、転写ムラにより画像濃度が大きく低下し、印刷のプルーフとして必要な画像濃度を達成することが困難な場合がある。この傾向は、高温条件下でより顕著となるため、環境による濃度変化が大きくなってしまう場合がある。一方、前記層厚が  $0.7 \mu\text{m}$  を超えると、レーザー記録時に

転写感度が低下し、小点の付きが悪化したり、細線が細くなってしまう場合がある。この傾向は、低温条件下でより顕著である。また、解像力が悪化することがある。前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚は、より好ましくは $0.55 \sim 0.65 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.60 \mu\text{m}$ である。

#### 【0041】

更に、前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であり、前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚が $0.2 \mu\text{m}$ 未満であると、レーザー記録時に転写ムラによる濃度低下が生じることがあり、一方、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上では、転写感度の低下又は解像力の悪化を生じることがある。より好ましくは、 $0.3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ である。

#### 【0042】

前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層は、カーボンブラックを含有することが好ましく、該カーボンブラックは、着色力の異なる少なくとも2種類のカーボンブラックからなることが、P/B（ピグメント/バインダー）比を一定の範囲にしつつ、反射濃度を調節することができるため好ましい。

カーボンブラックの着色力は、種々の方法によって表されるが、例えば、特開平10-140033号公報に記載のPVC黒度等が挙げられる。PVC黒度とは、カーボンブラックをPVC樹脂に添加、2本ロールにより分散、シート化し、三菱化学（株）カーボンブラック「#40」、「#45」の黒度を各々1点、10点と基準値を定め、試料の黒度を視感判定により評価したものである。PVC黒度の異なる2種以上のカーボンブラックを、目的に応じて適宜選択して使用することができる。

#### 【0043】

以下に、具体的なサンプル作製方法を述べる。

#### ＜サンプル作製方法＞

250ccバンブリーミキサーにてLDPE（低密度ポリエチレン）樹脂に試料カーボンブラックを40質量%配合し、 $115^\circ\text{C}$ 、4分混練りする。

配合条件	L D P E 樹脂	1 0 1 . 8 9 g
	ステアリン酸カルシウム	1 . 3 9 g
	イルガノックス 1 0 1 0	0 . 8 7 g
	試料カーボンブラック	6 9 . 4 3 g

次に、120℃で、2本ロールミルにてカーボンブラック濃度が1質量%になるように希釈する。

## 【0044】

希釈コンパウンド作製条件

L D P E 樹脂	5 8 . 3 g
ステアリン酸カルシウム	0 . 2 g
カーボンブラック 4 0 質量%配合樹脂	1 . 5 g

スリット幅0.3mmでシート化し、このシートをチップに切断、240℃のホットプレート上で65±3μmのフィルムに成形する。

## 【0045】

多色画像を形成する方法としては、前述したように前記熱転写シートを用いて、同一の受像シート上に多数の画像層（画像が形成された画像形成層）を繰返し重ね合せて多色画像を形成してもよく、複数の受像シートの受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写することにより、多色画像を形成してもよい。

後者については、例えば、相互に異なる色相を有する色剤を含む画像形成層を有する熱転写シートを用意し、これと、受像シートとを組み合わせた画像形成用積層体を独立に四種（四色：シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック）製造する。各々の積層体に、例えば、色分解フィルタを介して、画像に基づくデジタル信号に従うレーザー光照射を行い、それに続いて、熱転写シートと受像シートとを剥離し、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成する。次に、形成された各々の色分解画像を、別に用意した印刷本紙等の実際の支持体、もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させることにより、多色の画像を形成することができる。

## 【0046】

レーザー光照射を用いる熱転写記録は、レーザービームを熱に変換しその熱エネルギーを利用して顔料を含む画像形成層を受像シートに転写し、受像シート上に画像を形成し得るものであれば、転写時の顔料、色素乃至画像形成層の状態変化は、特に問わず、固体状態、軟化状態、液体状態、気体状態のいずれの状態をも包含するが、好ましくは固体乃至軟化状態である。レーザー光照射を用いる熱転写記録は、例えば、従来から知られる溶融型転写、アブレーションによる転写、昇華型転写等も包含される。

中でも前述の薄膜転写型、溶融・アブレーション型は印刷に類似した色相の画像を作成するという点で好ましい。

また、記録装置で画像を印刷された受像シートを、印刷本紙（「本紙」と呼ぶ）に転写する工程を行うため、通常、熱ラミネーターを使用する。受像シートと本紙を重ねて熱と圧力をかけると両者が接着し、その後本紙から受像シートを引き剥がすと、画像を含んだ受像層だけが本紙上に残る。

#### 【 0 0 4 7 】

以上の装置を、製版システム上に接続することによって、カラープルーフとしての機能を発揮できるシステムが構築されることになる。システムとしては、ある製版データから出力される印刷物と限りなく近い画質のプリント物が、上記記録装置から出力される必要がある。そこで、色や網点を印刷物と近づけるためのソフトウェアが必要である。具体的接続例を以下に挙げる。

製版システム（例えば、富士写真フィルム社製Celebra）からの印刷物のプルーフをとる場合、システム接続としては以下になる。製版システムにCTP（Computer To Plate）システムを接続する。これで出力した印刷版を印刷機にかけることによって最終印刷物が得られる。製版システムにカラープルーフとして上記記録装置を接続するが、その間に色や網点を印刷物に近づけるためのプルーフドライブソフトウェアとしてPDシステム（登録商標）を接続する。

製版システムでラスターデータに変換されたコントーン（連続調）データは、網点用の2値データに変換されてCTPシステムに出力され、最終的に印刷される。一方、同じコントーンデータはPDシステムにも出力される。PDシステムは受け取ったデータを4次元（黒、シアン、マゼンタ、イエロー）のテーブルによって

前記印刷物に色が一致するように変換する。そして最後に前記印刷物の網点と一致するように網点用の 2 値データに変換し、記録装置に出力する。

前記 4 次元テーブルは予め実験的に作成しておき、システム内に保存しておく。作成のための実験とは次のようなものである。重要色データを、CTPシステム経由で印刷した画像と、PDシステム経由で記録装置で出力した画像を用意し、その測色値を比較してその差が最小になるようにテーブルを作成する。

#### 【0048】

以下に、上記システムの記録装置に好適に用いられる本発明の熱転写シート及び受像シートについて説明する。

#### 〔熱転写シート〕

本発明の熱転写シートは、支持体上に、少なくとも光熱変換層及び画像形成層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

#### 【0049】

#### （支持体）

熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。支持体は剛性を有し、寸法安定性が良く、画像形成の際の熱に耐えるものが好ましい。支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド（芳香族または脂肪族）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン等の合成樹脂材料を挙げることができる。中でも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。尚、レーザー記録を利用したカラープールの作製に用いる場合には、熱転写シートの支持体はレーザー光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成するのが好ましい。

支持体の厚みは 25～130  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、50～120  $\mu\text{m}$  であることが特に好ましい。画像形成層側の支持体の中心線平均表面粗さ Ra（表面粗さ測定機（Surfcom, 東京精機（株）製）等を用いて JIS B06

0.1 に基づき測定) は 0.1  $\mu\text{m}$  未満であることが好ましい。支持体の長手方向のヤング率は 200 ~ 1200  $\text{kg/mm}^2$  ( $\cong 2 \sim 12 \text{ GPa}$ ) が好ましく、幅方向のヤング率は 250 ~ 1600  $\text{kg/mm}^2$  ( $\cong 2.5 \sim 16 \text{ GPa}$ ) であることが好ましい。支持体の長手方向の F-5 値は、好ましくは 5 ~ 50  $\text{kg/mm}^2$  ( $\cong 49 \sim 490 \text{ MPa}$ )、支持体幅方向の F-5 値は、好ましくは 3 ~ 30  $\text{kg/mm}^2$  ( $\cong 29.4 \sim 294 \text{ MPa}$ ) であり、支持体長手方向の F-5 値が支持体幅方向の F-5 値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りではない。また、支持体の長手方向および幅方向の 100℃ 30 分での熱収縮率は好ましくは 3% 以下、さらに好ましくは 1.5% 以下、80℃ 30 分での熱収縮率は好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下である。破断強度は両方向とも 5 ~ 100  $\text{kg/mm}^2$  ( $\cong 49 \sim 980 \text{ MPa}$ )、弾性率は 100 ~ 2000  $\text{kg/mm}^2$  ( $\cong 0.98 \sim 19.6 \text{ GPa}$ ) が好ましい。

#### 【0050】

熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行ってもよい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常 0.01 ~ 2  $\mu\text{m}$  である。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層や帯電防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行うこともできる。

#### 【0051】

##### (バック層)

本発明の熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面にはバック層を設けることが好ましい。バック層は支持体に隣接する第1のバック層とこの第1のバック層の支持体とは反対側に設けられた第2のバック層との2層で構成される

。本発明では、第1のバック層に含まれる帯電防止剤の質量Aと第2のバック層に含まれる帯電防止剤の質量Bとの比 $B/A$ は0.3未満である。 $B/A$ が0.3以上であると滑り性及びバック層の粉落ちが悪化する。

## 【0052】

第1のバック層の層厚Cは0.01~1 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.01~0.2 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、第2のバック層の層厚Dは0.01~1 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.01~0.2 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。これら第1及び第2のバック層の層厚の比C:Dは1:2~5:1であることが好ましい。

## 【0053】

第1及び第2のバック層に使用される帯電防止剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルホスフェート等のアニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、導電性樹脂等の化合物が使用できる。

## 【0054】

また、導電性微粒子を帯電防止剤として用いることもできる。このような導電性微粒子としては、例えば、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{MnO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{NaCaP}_2\text{O}_{18}$ 、 $\text{MgB}_2\text{O}_5$ 等の酸化物； $\text{CuS}$ 、 $\text{ZnS}$ 等の硫化物； $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{VC}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{MoC}$ 、 $\text{WC}$ 等の炭化物； $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{VN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$ 等の窒化物； $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{NbB}_2$ 、 $\text{TaB}_2$ 、 $\text{CrB}$ 、 $\text{MoB}$ 、 $\text{WB}$ 、 $\text{LaB}_5$ 等の硼化物； $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{ZrSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 等の珪化物； $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 等の金属塩； $\text{SiN}_4$ - $\text{SiC}$ 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{B}_2\text{O}_3$ 等の複合体が挙げられ、これら1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。これらのうち、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 及び $\text{MoO}_3$ が好ましく、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{TiO}_2$ がさらに好ましく



、 $\text{SnO}_2$ が特に好ましい。

【0055】

なお、本発明の熱転写材料をレーザー熱転写記録方式に用いる場合、バック層に用いる帯電防止剤はレーザー光を透過できるように実質的に透明であることが好ましい。

【0056】

導電性金属酸化物を帯電防止剤として使用する場合には、その粒子径は光散乱をできるだけ小さくするために小さい程好ましいが、粒子とバインダーの屈折率の比をパラメータとして使用して決定されるべきものであり、ミー (Mie) の理論を用いて求めることができる。一般に平均粒子径が $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲であり、 $0.003 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。ここでいう、平均粒子径とは、導電性金属酸化物の一次粒子径だけでなく高次構造の粒子径も含んだ値である。

【0057】

第1及び第2のバック層には帯電防止剤の他に、界面活性剤、滑り剤及びマット剤等の各種添加剤やバインダーを添加することができる。第1のバック層に含まれる帯電防止剤の量はバインダー100質量部に対して $10 \sim 1000$ 質量部が好ましく、 $200 \sim 800$ 質量部がさらに好ましい。また、第2のバック層に含まれる帯電防止剤の量はバインダー100質量部に対して $0 \sim 300$ 質量部が好ましく、 $0 \sim 100$ 質量部がさらに好ましい。

【0058】

第1及び第2のバック層の形成に使用されるバインダーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル酸系モノマーの単独重合体及び共重合体、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールのようなビニル系ポリマー及びビニル化合物の共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエン

ースチレン共重合体のようなゴム系熱可塑性ポリマー、エポキシ化合物のような光重合性若しくは熱重合性化合物を重合、架橋させたポリマー、メラミン化合物等を挙げることができる。

## 【 0 0 5 9 】

## (光熱変換層)

光熱変換層は、光熱変換物質、バインダー、及び必要に応じてマット剤を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

## 【 0 0 6 0 】

光熱変換物質は、照射される光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する物質である。一般的には、レーザー光を吸収することのできる色素（顔料を含む。以下、同様である。）である。赤外線レーザーにより画像記録を行う場合は、光熱変換物質としては、赤外線吸収色素を用いるのが好ましい。

光熱変換物質としては、画像形成層を形成するための塗布溶剤への溶解度が 1 w t % 以下であるものが好ましい。また、光熱変換層を形成するための塗布溶剤への溶解度は、0. 1 w t % 以上であることが好ましい。光熱変換物質の各溶剤への溶解度が上記範囲にあると、画像形成層塗布時に光熱変換物質の画像形成層への移行を防止することができる。

## 【 0 0 6 1 】

前記色素の例としては、カーボンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン等の可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザー記録のレーザー吸収材料として使用される有機染料（インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）、及びジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。中でも、シアニン系色素は、赤外線領域の光に対して、高い吸光係数を示すので、光熱変換物質として使用すると、光熱変換層を薄層化することができ、その結果、熱転写シートの記録感度をより向上させることができるので好ましい。

光熱変換物質としては、色素以外にも、黒化銀等の粒子状の金属材料等、無機材料を用いることもできる。

## 【 0 0 6 2 】

光熱変換層に含有されるバインダーとしては、非水溶性の樹脂を使用し、支持体上に層を形成し得る強度を少なくとも有し、高い熱伝導率を有する樹脂が好ましい。中でも、熱転写シートの湿度依存性を向上させるためには、S P 値が 1 6 ～ 2 2 である疎水的溶剤に 0. 1 w t % 以上溶解する樹脂が好ましく、1 w t % 以上溶解する樹脂が特に好ましい。上記 S P 値を持つ汎用溶剤は、具体的には、シクロヘキサン (S P 値: 16.8)、キシレン (18.0)、トルエン (18.2)、酢酸エチル (18.6)、テトラヒドロフラン (18.6)、メチルエチルケトン (19.0)、アセトン (20.3)、シクロヘキサノン (20.3)、1, 4 - ジオキサン (20.5)、1, 3 - ジオキサン (20.9) 等が挙げられる。

また、画像形成層を形成するための塗布溶剤への溶解度は、1 w t % 以下であることが好ましく、0. 1 w t % 以下であることがより好ましい。光熱変換層を形成するための塗布溶剤への溶解度は、0. 1 w t % 以上であることが好ましく、1 w t % 以上であることがより好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

更に、画像記録の際に、光熱変換物質から生じる熱によっても分解しない、耐熱性を有する樹脂であると、高エネルギーの光照射を行っても、光照射後の光熱変換層の表面の平滑性を維持できるので好ましい。具体的には、熱分解温度 (T G A 法 (熱質量分析法) で 1 0 ° C / 分の昇温速度で、空気気流中で 5 % 質量減少する温度) が 4 0 0 ° C 以上の樹脂が好ましく、前記熱分解温度が 5 0 0 ° C 以上の樹脂がより好ましい。また、バインダーは、2 0 0 ～ 4 0 0 ° C のガラス転移温度を有するのが好ましく、2 5 0 ～ 3 5 0 ° C のガラス転移温度を有するのがより好ましい。ガラス転移温度が 2 0 0 ° C より低いと、形成される画像にカブリが発生する場合があります、4 0 0 ° C より高いと、樹脂の溶解性が低下し、生産効率が低下する場合があります。

尚、光熱変換層のバインダーの耐熱性 (例えば、熱変形温度や熱分解温度) は、光熱変換層上に設けられる他の層に使用される材料と比較して、より高いのが好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

具体的には、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のビニル系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素／メラミン樹脂等が挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

光熱変換層に含有されるマット剤としては、無機微粒子や有機微粒子を挙げることができる。この無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素等の金属塩、カオリン、クレー、タルク、亜鉛華、鉛白、ジークライト、石英、珪藻土、バーライト、ベントナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。有機微粒子としては、フッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、スチレン－アクリル共重合体樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

## 【 0 0 6 6 】

マット剤の粒径は、通常、 $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、添加量は $0.1 \sim 100 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましい。

## 【 0 0 6 7 】

光熱変換層には、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘剤、帯電防止剤等が添加されてもよい。

## 【 0 0 6 8 】

光熱変換層は、光熱変換物質とバインダーとを溶解し、これに必要なに応じてマット剤及びその他の成分を添加して塗布溶剤を調製し、これを支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。光熱変換物質やバインダーを溶解させるには、前記した疎水的溶剤を用いることが好ましい。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。乾燥は、通常、 $300^\circ\text{C}$ 以下の温度で行い、 $200^\circ\text{C}$ 以下の温度で行うのが好ましい。支持体として、ポリエチレンテレフタレートを使用する場合は、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で乾燥するのが好ま

しい。

#### 【 0 0 6 9 】

光熱変換層におけるバインダーの量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またポリイミド樹脂が多すぎると、一定の光吸収率を達成するために光熱変換層の層厚が大きくなって、感度低下を招きやすい。

光熱変換層における光熱変換物質とバインダーとの固形分質量比は、1 : 2 0 ~ 2 : 1 であるのが好ましく、特に、1 : 1 0 ~ 2 : 1 であるのがより好ましい。

また、光熱変換層を薄層化すると、前記した様に、熱転写シートを高感度化できるので好ましい。光熱変換層は、0 . 0 3 ~ 1 . 0  $\mu$  m であるのが好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 5  $\mu$  m であるのがより好ましい。

#### 【 0 0 7 0 】

光熱変換層は、波長 8 0 8 n m の光に対して、0 . 8 0 ~ 1 . 2 6 の光学濃度を有していると、画像形成層の転写感度が向上するので好ましく、前記波長の光に対して 0 . 9 2 ~ 1 . 1 5 の光学濃度を有しているとより好ましい。波長 8 0 8 n m における光学濃度が 0 . 8 0 未満であると、照射された光を熱に変換することが不十分となり、転写感度が低下することがある。一方、1 . 2 6 を超えると、記録時に光熱変換層の機能に影響を与え、かぶりが発生することがある。

本発明で熱転写シートの光熱変換層の光学濃度とは、本発明の画像形成材料を記録するに際して、使用するレーザー光のピーク波長 ( 8 0 8 n m ) における光熱変換層の吸光度を言い、公知の分光光度計を用いて測定を行うことができる。本発明では、(株)島津製作所社製 UV - 分光光度計 UV - 2 4 0 を用いた。また、上記光学濃度は支持体込みの値から支持体単独の値を差し引いた値とする。

#### 【 0 0 7 1 】

(画像形成層)

画像形成層は、受像シートに転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有し、更に、層を形成するためのバインダー、及び所望により、その他の成

分を含有する。

顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる等の特性を有しているので、用途に応じて、適宜選択すればよい。前記熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックと一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。画像形成層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

#### 【0072】

##### 1) イエロー顔料

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 12 (C. I. No. 21090)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) DHG (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1212B (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Yellow (イルガライトイエロー) LCT (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) GTF 219 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 13 (C. I. No. 21100)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GR (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1313 (東洋インキ製造 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 14 (C. I. No. 21095)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) G (クラ

リアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1401-G (東洋インキ製造 (株) 製)、Seika Fast Yellow (セイカファーストイエロー) 2270 (大日精化工業 (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 4400 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 17 (C. I. No. 21105)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GG02 (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 8GF (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 155

例) Graphtol Yellow (グラフトールイエロー) 3GP (クラリアントジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. No. 21290)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG (クラリアントジャパン (株) 製)、PV Fast Yellow (ファーストイエロー) HG (クラリアントジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. No. 56298)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70 (クラリアントジャパン (株) 製)

【0073】

## 2) マゼンタ顔料

Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:1)

例) Graphtol Rubine (グラフトールルビン) L6B (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Rubine

(イルガライトルビン) 4BL (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Brilliant Carmine (シムラーブリリアントカーミン) 6B-229 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 122 (C. I. No. 73915)

例) Hosterpem Pink (ホスターパームピンク) E (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionogen Magenta (リオノゲンマゼンタ) 5790 (東洋インキ製造 (株) 製)、Fastogen Super Magenta (ファストゲンスーパーマゼンタ) RH (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 53:1 (C. I. No. 15585:1)

例) Permanent Lake Red (パーマネントレイクレッド) LCY (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Lake Red (シムラーレイクレッド) Conc (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:1 (C. I. No. 15865:1)

例) Lionol Red (リオノールレッド) 2B 3300 (東洋インキ製造 (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) NRY (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:2 (C. I. No. 15865:2)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) W2T (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) LX235 (東洋インキ製造 (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) 3012 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:3 (C. I. No. 15865:3)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) 3RL (クラリア



ントジャパン (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) 2BS  
(大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 177 (C. I. No. 65  
300)

例) Cromophthal Red (クロモフタルレッド) A2B (チバ・  
スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)

【0074】

3) シアン顔料

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74  
160)

例) Lionol Blue (リオノールブルー) 7027 (東洋インキ製  
造 (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) BB (大  
日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:1 (C. I. No.  
74160)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) A2R (ク  
ラリアントジャパン (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブ  
ルー) 5050 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:2 (C. I. No.  
74160)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) AFL (ク  
ラリアントジャパン (株) 製)、Irgalite Blue (イルガライトブ  
ルー) BSP (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Fasto  
genBlue (ファストゲンブルー) GP (大日本インキ化学工業 (株) 製  
)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:3 (C. I. No.  
74160)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) B2G (ク  
ラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Blue (リオノールブルー)

FG7330 (東洋インキ製造 (株) 製)、Cromophthal Blue (クロモフタルブルー) 4GNP (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) FGF (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:4 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) BFL (クラリアントジャパン (株) 製)、Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Blue (イルガライトブルー) GLNF (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) FGS (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:6 (C. I. No. 74160)

例) Lionol Blue (リオノールブルー) ES (東洋インキ製造 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 60 (C. I. No. 69800)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) RL01 (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionogen Blue (リオノゲンブルー) 6501 (東洋インキ製造 (株) 製)

【0075】

#### 4) ブラック顔料

Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック C. I. No. 77266)

例) 三菱カーボンブラック MA100 (三菱化学 (株) 製)、三菱カーボンブラック #5 (三菱化学 (株) 製)、Black Pearls (ブラックパールズ) 430 (Cabot Co. (キャボット社) 製)

また、本発明で用いることのできる顔料としては、「顔料便覧、日本顔料技術

協会編、誠文堂新光社、1989」、「COLOUR INDEX、THE SOCIETY OF DYES & COLOURIST、THIRD EDITION、1987」などを参照して適宜商品を選択できる。

【0076】

前記顔料の平均粒径としては、 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

前記粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 未満であると、分散コストが上がったり、分散液がゲル化等を起こすことがあり、一方、 $1 \mu\text{m}$ を超えると、顔料中の粗大粒子が、画像形成層と受像層との密着性を阻害することがあり、また、画像形成層の透明性を阻害する場合がある。

【0077】

画像形成層のバインダーとしては、非水溶性の樹脂を用いる。SP値が16～30である非水溶剤に0.1wt%以上溶解する樹脂が好ましく、1wt%以上溶解する樹脂がより好ましい。上記SP値を持つ汎用溶剤としては、先の疎水的溶剤に加えて、シクロヘキサノール（SP値：23.3）、n-プロピルアルコール（24.3）、エタノール（26.0）、メタノール（29.7）等が挙げられる。

また、画像形成層を形成するための塗布溶剤への溶解度は、0.1wt%以上であることが好ましく、1wt%以上であることがより好ましい。

【0078】

更に、軟化点が $40 \sim 150^\circ\text{C}$ の非晶質有機高分子重合体である樹脂が好ましい。前記非晶質有機高分子重合体としては、例えば、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソ

プレレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は２種以上混合して用いることもできる。

## 【 0 0 7 9 】

画像形成層は、顔料を 3 0 ～ 7 0 質量％含有しているのが好ましく、3 0 ～ 5 0 質量％含有しているのがより好ましい。また、画像形成層は、樹脂を 7 0 ～ 3 0 質量％含有しているのが好ましく、7 0 ～ 4 0 質量％含有しているのがより好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

前記画像形成層は、以下の①～③の成分を前記その他の成分として含有することができる。

## ①ワックス類

ワックス類としては、鉱物系のワックス類、天然ワックス類、合成ワックス類等が挙げられる。前記鉱物系のワックスの例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、エステルワックス、酸化ワックス等の石油ロウ、モンタンロウ、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。なかでも、パラフィンワックスが好ましい。該パラフィンワックスは、石油から分離されるものであり、その融点によって各種のものが市販されている。

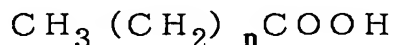
前記天然ワックスの例としては、カルナバロウ、木ロウ、オウリキュリーロウ、エスパルロウ等の植物ロウ、密ロウ、昆虫ロウ、セラックロウ、鯨ロウ等の動物ロウが挙げられる。

## 【 0 0 8 1 】

前記合成ワックスは、一般に滑剤として用いられ、通常は高級脂肪酸系の化合物からなる。このような合成ワックスの例としては、下記のものが挙げられる。

## 1) 脂肪酸系ワックス

下記一般式で表される直鎖の飽和脂肪酸：



前記式中、 $n$  は 6 ～ 2 8 の整数を示す。具体例としては、ステアリン酸、ベヘ

ン酸、パルミチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アゼライン酸等が挙げられる。

また、上記脂肪酸等の金属塩（例えば、K、Ca、Zn、Mgなど）が挙げられる。

## 2) 脂肪酸エステル系ワックス

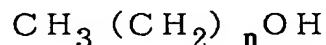
前記脂肪酸のエステルの具体例としては、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ラウリル、ベヘン酸エチル、ベヘン酸ヘキシル、ミリスチン酸ベヘニル等が挙げられる。

## 3) 脂肪酸アミド系ワックス

前記脂肪酸のアミドの具体例としては、ステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等が挙げられる。

## 4) 脂肪族アルコール系ワックス

下記一般式で表される直鎖飽和脂肪族アルコール：



前記式中、nは6～28の整数を表す。具体例としては、ステアリルアルコール等が挙げられる。

【0082】

前記1)～4)の合成ワックスのなかでも、特にステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等の高級脂肪酸アミドが好適である。尚、前記ワックス系化合物は、所望により単独もしくは適宜組み合わせで使用することができる。

【0083】

## ②可塑剤

前記可塑剤としては、エステル化合物が好ましく、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステル等のエポキシ

化合物等、公知の可塑剤が挙げられる。これらの中でもビニルモノマーのエステル、特に、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルが、添加による転写感度の向上や転写ムラの改良効果、及び破断伸びの調節効果が大きい点で好ましい。

## 【 0 0 8 4 】

前記アクリル酸又はメタクリル酸のエステル化合物としては、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールーポリアクリレート等が挙げられる。

## 【 0 0 8 5 】

また、前記可塑剤は高分子であってもよく、なかでもポリエステルは、添加効果が大きい点、及び保存条件下で拡散し難い点等で好ましい。該ポリエステルとしては、例えば、セバシン酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル等が挙げられる。

尚、画像形成層中に含有させる前記添加剤は、これらに限定されるものではない。また、可塑剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 8 6 】

画像形成層中の前記添加剤の含有量が多すぎると、転写画像の解像度が低下したり、画像形成層自身の膜強度が低下したり、光熱変換層と画像形成層との密着力の低下による未露光部の受像シートへの転写が起きる場合がある。上記観点から、前記ワックス類の含有量としては、画像形成層中の全固形分の0.1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましい。また、前記可塑剤の含有量としては、画像形成層中の全固形分の0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

## ③その他

画像形成層は、更に、上記の成分の他に、界面活性剤、無機あるいは有機微粒子（金属粉、シリカゲル等）、オイル類（アマニ油、鉱油等）、増粘剤、帯電防止剤等を含有してもよい。黒色の画像を得る場合を除き、画像記録に用いる光源

の波長を吸収する物質を含有することで、転写に必要なエネルギーを少なくできる。光源の波長を吸収する物質としては、顔料、染料のいずれでも構わないが、カラー画像を得る場合には、画像記録に半導体レーザー等の赤外線的光源を使用して、可視部に吸収の少ない、光源の波長の吸収の大きな染料を使用することが、色再現上好ましい。近赤外線染料の例としては、特開平 3 - 1 0 3 4 7 6 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

## 【 0 0 8 8 】

画像形成層は、顔料と前記バインダー等とを溶解又は分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層上（下記中間層が設けられている場合は、該層上）に塗布し、乾燥することにより設けることができる。塗布液の調製に使用される溶媒として前記した非水溶剤が好ましい。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。

## 【 0 0 8 9 】

本発明の熱転写シートの光熱変換層と画像形成層の間には、中間層を設けることができる。中間層としては、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水等を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を挙げることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物（ポリマー又は低分子化合物）、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物（ポリマー又は低分子化合物）等を用いることができる。これらは併用してもよい。

## 【 0 0 9 0 】

熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているエチルセルロース等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気

体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。

尚、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は  $280^{\circ}\text{C}$  以下で発生することが好ましく、特に  $230^{\circ}\text{C}$  以下で発生することが好ましい。

#### 【0091】

感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組み合わせることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のバインダーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の質量比は  $0.02:1 \sim 3:1$  であることが好ましく、 $0.05:1 \sim 2:1$  であることが更に好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に  $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$  であり、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。

#### 【0092】

支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シートの場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し、 $50\%$  以下、好ましくは  $10\%$  以下である。

尚、前記熱転写シートには、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥離層とを兼ねるような構成とすることもできる。



## 【 0 0 9 3 】

本発明の熱転写シートは、支持体上、あるいは支持体上に下塗り層を設けその層上に光熱変換層、画像形成層をこの順に（中間層を設ける場合は、光熱変換層、中間層、画像形成層の順に）設けられるが、その製造は、下層の塗布・乾燥が終了した後、上層が逐次塗布される方法で行われるのが好ましい。

## 【 0 0 9 4 】

熱転写シートの画像形成層が塗設されている側の最表層の静摩擦係数を 0.35 以下、好ましくは 0.20 以下にすることは好ましい。最表層の静摩擦係数を 0.35 以下とすることで熱転写シートを搬送する際のロール汚れをなくし、形成される画像を高画質化し得る。静摩擦係数の測定法は特願 2 0 0 0 - 8 5 7 5 9 の段落【 0 0 1 1 】に記載の方法に従う。

画像形成層表面のスムースター値が 23℃、55%RH で 0.5～50 mmHg ( $\approx 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$ ) が好ましく、かつ Ra が 0.05～0.4  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、このことにより接触面に受像層と画像形成層とが接触し得ない多数のミクロな空隙を少なくでき、転写、更には画質の面で好ましい。前記 Ra 値は、表面粗さ測定機 (Surfcom, 東京精機 (株) 製) 等を用いて JIS B0601 に基づき測定することができる。画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 10g 以上であることが好ましい。米国連邦政府試験基準 4046 により熱転写シートに帯電させた後、熱転写シートを接地後 1 秒後の画像形成層の帯電電位が -100～100V であることが好ましい。画像形成層の表面抵抗が 23℃、55%RH で  $10^9 \Omega$  以下であることが好ましい。

## 【 0 0 9 5 】

次に前記熱転写シートと組み合わせられて使用され得る受像シートについて説明する。

## 〔受像シート〕

## (層構成)

受像シートは、通常、支持体と、その上に、1 以上の受像層が設けられ、所望により、支持体と受像層との間にクッション層、剥離層、及び中間層のいずれか 1 層又は 2 層以上を設けた構成である。また、支持体の受像層とは反対側の面に

、バック層を有すると、搬送性の点で好ましい。

【 0 0 9 6 】

(支持体)

支持体としては、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、樹脂コート紙、紙、及び各種複合体等のような通常のシート状の基材が挙げられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート、ポリエステルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷本紙、コート紙等を用いることができる。

【 0 0 9 7 】

支持体が、微小な空隙（ボイド）を有すると、画質を向上させることができるので好ましい。このような支持体は、例えば、熱可塑性樹脂と、無機顔料や前記熱可塑性樹脂と非相溶性の高分子等からなる填料とを混合した混合溶融物を、溶融押出機によって単層又は多層のフィルムとし、更に1ないし2軸に延伸することにより作製することができる。この場合、樹脂及び填料の選定、混合比率、延伸条件等によって空隙率が決定される。

【 0 0 9 8 】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、及びポリエチレンテレフタレート樹脂が、結晶性が良く、延伸性が良く、ボイドの形成も容易であるので好ましい。前記ポリオレフィン樹脂、又はポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とし、それに適宜少量の他の熱可塑性樹脂を併用することが好ましい。前記填料として用いられる無機顔料としては、平均粒径が1～20  $\mu\text{m}$ のものが好ましく、炭酸カルシウム、クレー、けいそう土、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ等を用いることができる。また、填料として用いられる非相溶性の樹脂としては、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いる場合は、ポリエチレンテレフタレートを填料として組み合わせるのが好ましい。微小な空隙（ボイド）を有する支持体の詳細は特願平11-290570に記載されている。

尚、支持体における、無機顔料等の填料の含有率は、体積で2～30%程度が一般的である。

#### 【0099】

受像シートの支持体の厚さは、通常10～400 $\mu$ mであり、25～200 $\mu$ mであるのが好ましい。また、支持体の表面は、受像層（あるいはクッション層）との密着性、又は熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

#### 【0100】

##### （受像層）

受像シートの表面には、画像形成層を転写し、これを固定するために、支持体上に、受像層を1以上設けることが好ましい。受像層は有機重合体バインダーを主体として形成される層であるのが好ましい。前記バインダーは、熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエーン-スチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が90℃より低いポリマーであることが好ましい。このために、受像層に可塑剤を添加することも可能である。また、バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐために、その $T_g$ が30℃以上であることが好ましい。受像層のバインダーポリマーとしては、レーザー記録時の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させる点で、画像形成層のバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマーを用いることが特に好ましい。

#### 【0101】

受像層表面のスムースター値が23℃、55%RHで0.5～50mmHg（ $\approx 0.0665 \sim 6.65$

kPa) が好ましく、かつ Ra が 0.05 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、このことにより接触面に受像層と画像形成層とが接触し得ない多数のミクロな空隙を少なくでき、転写、更には画質の点で好ましい。前記 Ra 値は、表面粗さ測定機 (Surfcom, 東京精機 (株) 製) 等を用いて JIS B0601 に基づき測定することができる。米国連邦政府試験基準 4046 により受像シートに帯電させた後、受像シートを接地後 1 秒後の受像層の帯電電位が -100 ~ 100V であることが好ましい。受像層の表面抵抗が 23°C、55%RH で  $10^9 \Omega$  以下であることが好ましい。受像層表面の静止摩擦係数が 0.8 以下であることが好ましい。受像層表面の表面エネルギーが 23 ~ 35  $\text{mJ}/\text{m}^2$  であることが好ましい。

## 【0102】

受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機ポリマー、c) 光重合開始剤、及び必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組み合わせを挙げることができる。上記の多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル (例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート) が用いられる。

## 【0103】

前記有機ポリマーとしては前記受像層形成用ポリマーが挙げられる。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が、層中の 0.1 ~ 20 質量% の割合で用いられる。

## 【0104】

受像層の厚みは 0.3 ~ 7  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.7 ~ 4  $\mu\text{m}$  である。0.3  $\mu\text{m}$  未満の場合、印刷本紙への再転写の際に膜強度が不足し破れ易い。厚すぎると、本紙再転写後の画像の光沢が増し、印刷物への近似性が低下する。

## 【0105】

(その他の層)

支持体と受像層との間に、クッション層を設けてもよい。クッション層を設けると、レーザー熱転写時に画像形成層と、受像層の密着性を向上させ、画質を向上させることができる。また、記録時、熱転写シートと受像シートの上に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として白ヌケ等の画像欠陥サイズを小さくすることもできる。更に、画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上することができ、また被転写物の光沢を低下させることによって、印刷物との近似性も向上させることができる。

## 【 0 1 0 6 】

クッション層は、受像層に応力が加えられた際に変形し易い構成であり、前記効果を達成するには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料あるいは加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂からなるのが好ましい。クッション層の弾性率としては、室温で好ましくは  $0.5 \text{ MPa} \sim 1.0 \text{ GPa}$ 、特に好ましくは  $1 \text{ MPa} \sim 0.5 \text{ GPa}$ 、より好ましくは  $10 \sim 100 \text{ MPa}$  である。また、ゴミ等の異物をめり込ませるためには、JIS K 2530 で定められた針入度 ( $25^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ g}$ 、 $5 \text{ 秒}$ ) が  $10$  以上であることが好ましい。また、クッション層のガラス転移温度は  $80^\circ\text{C}$  以下、好ましくは  $25^\circ\text{C}$  以下、軟化点は  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  が好ましい。これらの物性、例えば、 $T_g$  を調節するために可塑剤をバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

## 【 0 1 0 7 】

クッション層のバインダーとして用いられる具体的な材料としては、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

尚、クッション層の厚みは使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常  $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 52 \mu\text{m}$  である。

## 【0108】

受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷本紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み0.1～2 $\mu$ m程度で設けることも好ましい。層厚が大きすぎるとクッション層の性能が現われ難くなるため、剥離層の種類により調整することが必要である。

剥離層のバインダーとしては、具体的にポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリパラバン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、エチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ウレタン樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン等のスチレン類及びこれら樹脂を架橋したもの、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等のT<sub>g</sub>が65℃以上の熱硬化性樹脂及びそれら樹脂の硬化物が挙げられる。硬化剤としてはイソシアナート、メラミン等の一般的硬化剤を使用することができる。

## 【0109】

上記物性に合わせて剥離層のバインダーを選ぶとポリカーボネート、アセタール、エチルセルロースが保存性の点で好ましく、更に受像層にアクリル系樹脂を用いるとレーザー熱転写後の画像を再転写する際に剥離性良好となり特に好ましい。

又、別に、冷却時に受像層との接着性が極めて低くなる層を剥離層として利用することができる。具体的には、ワックス類、バインダー等の熱溶融性化合物や熱可塑性樹脂を主成分とする層とすることができる。

熱溶融性化合物としては、特開昭63-193886号に記載の物質等がある。特にマイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが好ましく用いられる。熱可塑性樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル系樹脂等のエチレン系共重合体、セルロース系樹脂等が好ましく用いられる。

## 【0110】

このような剥離層には添加剤として、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類、高級アミン等を必要に応じて加えることができる。

剥離層の別の構成は、加熱時に溶融又は軟化することによって、それ自体が凝集破壊することで剥離性を持つ層である。このような剥離層には過冷却物質を含有させることが好ましい。

過冷却物質としては、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリオキシエチレン、ベンゾトリアゾール、トリベンジルアミン、バニリン等が挙げられる。

更に、別の構成の剥離性層では、受像層との接着性を低下させるような化合物を含ませる。このような化合物としては、シリコンオイルなどのシリコン系樹脂；テフロン、弗素含有アクリル樹脂等の弗素系樹脂；ポリシロキサン樹脂；ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール等のアセタール系樹脂；ポリエチレンワックス、アミドワックス等の固形ワックス類；弗素系、磷酸エステル系の界面活性剤等を挙げることができる。

剥離層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものをブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、等の塗布法、ホットメルトによる押出しラミネーション法などが適用でき、クッション層上に塗布し形成することができる。又は、仮ベース上に前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、上記の方法で塗布したものとクッション層とを貼り合わせた後に仮ベースを剥離して形成する方法がある。

#### 【 0 1 1 1 】

前記熱転写シートと組み合わされる受像シートは、受像層がクッション層を兼ねた構成であってもよく、その場合は、受像シートは、支持体／クッション性受像層、あるいは支持体／下塗り層／クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷本紙への再転写が可能なようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合、印刷本紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。

尚、クッション性受像層の厚みは5～100μm、好ましくは10～40μmである。

## 【0 1 1 2】

また、受像シートには、支持体の受像層が設けられている面とは反対側の面に、バック層を設けると、受像シートの搬送性が良化するので好ましい。前記バック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化珪素、PMMA粒子等によるマット剤を添加すると、記録装置内での搬送性を良化させる点で好ましい。

前記添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種類についてはその目的により一概には規定できないが、例えば、マット剤の場合、平均粒径0.5～10 $\mu$ mの粒子を層中、0.5～80%程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が23℃、50%RHの条件で10<sup>12</sup> $\Omega$ 以下、より好ましくは10<sup>9</sup> $\Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

## 【0 1 1 3】

バック層に用いられるバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、芳香族ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、弗素樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン変性シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、テフロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、有機硼素化合物、芳香族エステル類、弗化ポリウレタン、ポリエーテルスルホンなど汎用ポリマーを使用することができる。

バック層のバインダーとして架橋可能な水溶性バインダーを用い、架橋させることは、マット剤の粉落ち防止やバック層の耐傷性の向上に効果がある。又、保存時のブロッキングにも効果が大きい。

この架橋手段は、用いる架橋剤の特性に応じて、熱、活性光線、圧力の何れか一つ又は組み合わせなどを特に限定せず選ぶことができる。場合によっては、支持体への接着性を付与するため、支持体のバック層を設ける側に任意の接着層を設けてもよい。

## 【0 1 1 4】



バック層に好ましく添加されるマット剤としては、有機又は無機の微粒子が使用できる。有機系マット剤としては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、その他のラジカル重合系ポリマーの微粒子、ポリエステル、ポリカーボネートなど縮合ポリマーの微粒子などが挙げられる。

バック層は $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度の付量で設けられることが好ましい。 $0.5 \text{ g/m}^2$ 未満では塗布性が不安定で、マット剤の粉落ち等の問題が生じ易い。又、 $5 \text{ g/m}^2$ を大きく超えて塗布されると好適なマット剤の粒径が非常に大きくなり、保存時にバック層による受像層面のエンボス化が生じ、特に薄膜の画像形成層を転写する熱転写では記録画像の抜けやムラが生じ易くなる。

マット剤は、その数平均粒径が、バック層のバインダーのみの層厚よりも $2.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 大きいものが好ましい。マット剤の中でも、 $8 \mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が $5 \text{ mg/m}^2$ 以上が必要で、好ましくは $6 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ である。これによって特に異物故障が改善される。又、粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値 $\sigma/r_n$ （＝粒径分布の変動係数）が $0.3$ 以下となるような、粒径分布の狭いものを用いることで、異常に大きい粒径を有する粒子により発生する欠陥を改善できる上、より少ない添加量で所望の性能が得られる。この変動係数は $0.15$ 以下であることが更に好ましい。

#### 【0115】

バック層には、搬送ロールとの摩擦帯電による異物の付着を防止するため、帯電防止剤を添加することが好ましい。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。

バック層に併用できる帯電防止剤としては、上記の物質の中でも、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫などの金属酸化物、有機半導体などの導電性微粒子が好ましく用いられる。特に、導電性微粒子を用いることは、帯電防止剤のバック層からの解離がなく、環境によらず安定した帯電防止効果が得られるために好ましい。

又、バック層には、塗布性や離型性を付与するために、各種活性剤、シリコンオイル、弗素系樹脂等の離型剤などを添加することも可能である。

バック層は、クッション層及び受像層のTMA (Thermomechanical Analysis) により測定した軟化点が70℃以下である場合に特に好ましい。

#### 【0116】

TMA軟化点は、測定対象物を一定の昇温速度で、一定の荷重を掛けながら昇温し、対象物の位相を観測することにより求める。本発明においては、測定対象物の位相が変化し始める温度を以てTMA軟化点と定義する。TMAによる軟化点の測定は、理学電気社製Thermoflexなどの装置を用いて行うことができる。

#### 【0117】

前記熱転写シートと前記受像シートは、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ね合わせた積層体として、画像形成に利用され得る。

熱転写シートと受像シートとの積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は160℃以下、もしくは130℃以下が好ましい。

#### 【0118】

積層体を得る別の方法として、前述した真空密着法も好適に用いられる。真空密着法は、真空引き用のサクシヨン孔が設けられたドラムの上に、先ず受像シートを巻き付け、次いでその受像シートよりややサイズの大きな熱転写シートを、スクイーズローラーで空気を均一に押し出しながら受像シートに真空密着させる方法である。また別の方法としては、金属ドラムの上に受像シートを引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写シートを同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法もある。これらの方法の中で、ヒートローラー等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点で、真空密着法が特に好ましい。

#### 【0119】

#### 【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定さ

れるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「質量部」を意味する。

## 【0 1 2 0】

(実施例 1)

—熱転写シート（マゼンタ）の作製—

[バック層の形成]

[バック第1層塗布液の調製]

アクリル樹脂の水分散液 2 部

(ジュリマー E T 4 1 0、固形分 2 0 質量%、日本純薬 (株) 製)

帯電防止剤 (酸化スズ—酸化アンチモンの水分散物) 7. 0 部

(平均粒径: 0. 1  $\mu$ m、1 7 質量%)

ポリオキシエチレンフェニルエーテル 0. 1 部

メラミン化合物 0. 3 部

(スミチックスレジン M-3、住友化学工業 (株) 製)

蒸留水 合計が 1 0 0 部に  
なるよう調製した

[バック第1層の形成]

厚さ 75  $\mu$ m の 2 軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体 (両面の R a は 0. 0 1  $\mu$ m) の一方の面 (裏面) にコロナ処理を施し、バック第1層塗布液を乾燥層厚みが 0.03  $\mu$ m になるよう塗布した後 180℃ で 30 秒間乾燥して、バック第1層を形成した。支持体の長手方向のヤング率は 4 5 0 K g / m m<sup>2</sup> ( $\cong$  4. 4 G P a) で、幅方向のヤング率は 5 0 0 K g / m m<sup>2</sup> ( $\cong$  4. 9 G P a) である。支持体の長手方向の F-5 値は、1 0 K g / m m<sup>2</sup> ( $\cong$  9 8 M P a)、支持体幅方向の F-5 値は、1 3 K g / m m<sup>2</sup> ( $\cong$  1 2 7. 4 M P a) であり、支持体の 1 0 0℃、3 0 分での熱収縮率は長手方向が 0. 3 % で、幅方向が 0. 1 % である。破断強度は長手方向が 2 0 K g / m m<sup>2</sup> ( $\cong$  1 9 6 M P a) で、幅方向が 2 5 K g / m m<sup>2</sup> ( $\cong$  2 4 5 M P a)、弾性率は 4 0 0 K g / m m<sup>2</sup> ( $\cong$  3. 9 G P a) である。

## 【0 1 2 1】

### [バック第2層塗布液の調製]

ポリオレフィン

### 3. 0 部

(ケミパール S-120、27質量%、三井石油化学(株)製)

帯電防止剤（酸化スズ－酸化アンチモンの水分散物）

## 2. 0 部

(平均粒徑：0.1  $\mu\text{m}$ 、17質量%)

コロイダルシリカ

## 2. 0 部

(スノーテックスC、20質量%、日産化学(株)製)

エポキシ化合物

0. 3 部

(ディナコール EX-614B、ナガセ化成(株)製)

### 蒸留水

合計が 100 部に

なるよう調製した

### [バック第2層の形成]

バック第1層の上にバック第2層塗布液を乾燥層厚が $0.03\mu\text{m}$ になるよう塗布した後 $170^{\circ}\text{C}$ で30秒間乾燥して、バック第2層を形成した。

**【0 1 2 2】**

### 1) 光熱変換層用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

[光熱變換層用塗布液組成]

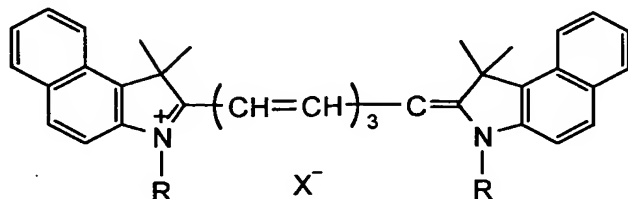
・赤外線吸収色素

10部.

(「NK2014」、(株)林原生物化学研究所製、下記構造のシアニン色素)

【 0 1 2 3 】

【化 1】



【 0 1 2 4 】

(式中、Rは $\text{CH}_3$ 、 $\text{X}^-$ は $\text{ClO}_4^-$ を示す。)

- ・塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 40部  
(「ソルバインCL」、日信化学(株)製)
- ・メチルエチルケトン(MEK) 2000部
- ・界面活性剤 1部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製、F系界面活性剤)
- ・マット剤 2部  
(「シーホスターKEP150」：シリカ粒子 日本触媒(株)製)

【0125】

## 2) 支持体表面への光熱変換層の形成

前記吸収層上に、上記光熱変換層用塗布液をワイヤーバーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、波長808nm付近に吸収があり、その吸光度(光学濃度:OD)を島津社製UV-分光光度計UV-240で測定したところ、 $\text{OD}=1.03$ であった。層厚は、走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、平均で $0.3\mu\text{m}$ であった。

【0126】

## 3) マゼンタ画像形成層用塗布液の調製

下記の各成分を、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)で2時間分散を行った後、ガラスビーズを取り除き顔料分散母液とした。

[マゼンダ顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 12.6部  
(「エスレックBLSH」、積水化学(株)製)
- ・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:1) 15.0部  
(「Symuler Brilliant Carmine (シムラーブリリアントカーミン) 6B-229」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・分散助剤 0.6部

(「ソルスパースS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール 79.4部

【0127】

上記顔料分散母液を用い、下記素材をスターラーで攪拌しながら添加しマゼンタ画像形成層塗布液を調製した。

[マゼンタ画像形成層用塗布液組成]

・上記マゼンタ顔料分散母液 163部

・ポリビニルブチラール 8.6部

(「エスレックBLSH」、積水化学(株)製)

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製) 1.0部

(ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」、日本化成(株)製) 1.0部

(ラウリン酸アミド「ダイヤモンドY」、日本化成(株)製) 1.0部

(パルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」、日本化成(株)製) 1.0部

(エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」、日本化成(株)製) 1.0部

(オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」、日本化成(株)製) 1.0部

・ノニオン系界面活性剤 0.7部

(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)

・ロジン 4.6部

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

(成分：樹脂酸80～97%；樹脂酸成分アビエチン酸30～40%、ネオアビエチン酸10～20%ジヒドロアビエチン酸14%、テトラヒドロアビエチン酸14%)

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 2.5部

(「NKエステルA-TMMT」、新中村化学(株)製)

・界面活性剤 1.3部

(「メガファックF-176P」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

・n-プロピルアルコール 1000部

得られたマゼンタ画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザー散乱方式の粒度分

布測定器を用いて測定したところ、平均粒径  $0.25\ \mu\text{m}$  であり、 $1\ \mu\text{m}$  以上の粒子の割合は、 $0.5\%$  であった。

## 【0128】

## 4) 光熱変換層表面へのマゼンタ画像形成層の形成

前記光熱変換層の表面に、上記マゼンタ画像形成層用塗布液をワイヤーバーを用いて1分間塗布した後、塗布物を $100^\circ\text{C}$ のオーブン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にマゼンタ画像形成層を形成した。

熱転写シートのマゼンタ画像形成層の光学濃度（光学濃度：OD）を、マクベス濃度計「TD-904」（Wフィルター）で測定したところ、 $OD=0.91$  であった。また、マゼンタ画像形成層の層厚を測定したところ、平均で $0.4\ \mu\text{m}$  であった。

## 【0129】

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で $10\ \text{g}$ 以上が好ましく、具体的には $200\ \text{g}$ 以上であった。

表面のスムースター値は $23^\circ\text{C}$ 、 $55\%\text{RH}$ で $0.5\sim 50\ \text{mmHg}$ （ $\cong 0.0665\sim 6.65\ \text{kPa}$ ）が好ましく、具体的には $3.5\ \text{mmHg}$ （ $\cong 0.47\ \text{kPa}$ ）であった。

表面の静止摩擦係数は $0.2$ 以下が好ましく、具体的には $0.08$ であった。

## 【0130】

## （実施例2）

実施例1の光熱変換層用塗布液組成の塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体をポリメチルメタアクリレート（「ダイヤナールBR88」、三菱レイヨン（株）製）に変えた以外は実施例1と同様にして熱転写シートを作成した。

## 【0131】

## （実施例3）

実施例1の光熱変換層用塗布液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして熱転写シートを作成した。

・カーボンブラック分散物

10部

(「MHI # 2 0 1」、御国色素 (株) 製)

・塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 4 0 部

(「ソルバインCL」、日信化学 (株) 製)

・メチルエチルケトン (MEK) 2 0 0 0 部

・界面活性剤 1 部

(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業社製、F系界面活性剤)

・マツト剤 2 部

(「シーホスターKEP150」:シリカ粒子 日本触媒 (株) 製)

【0132】

(比較例1)

実施例1と同様に光熱変換層を形成した。その後、下記組成のマゼンタ画像形成層用塗布液を調製して、実施例1と同様に塗布して熱転写シートを作成した。

・蒸留水 1 2 6 0 部

・ポリビニルアルコール 2 6 部

(「PVA205」、クラレ (株) 製)

・マゼンタ顔料分散物 1 0 0 部

(「ハイミクロンGAマゼンタ1」、御国色素 (株) 製)

【0133】

(比較例2)

実施例1の光熱変換層用塗布液の組成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして熱転写シートを作成した。

・水 3 5 0 0 部

・ポリビニルアルコール 6 0 部

(「PVA-C118」、クラレ (株) 製)

・水溶性赤外吸収色素 1 7 部

(「NK-3261」、(株)林原生物化学研究所製)

・マツト剤 2 部

(「シーホスターKEP150」:シリカ粒子 日本触媒 (株) 製)



【0134】

－受像シートの作製－

(受像シート1)

下記の組成のクッション層用塗布液及び受像層用塗布液を調製した。

1) クッション層用塗布液

- ・塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体 20部  
(主バインダー)  
(「MPR-TSL」、日信化学(株)製)
- ・可塑剤 10部  
(「パラプレックスG-40」、CP. HALL. COMPANY社製)
- ・界面活性剤(フッ素系:塗布助剤) 0.5部  
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤(4級アンモニウム塩) 0.3部  
(「SAT-5 Super(IC)」、日本純薬(株)製)
- ・メチルエチルケトン 60部
- ・トルエン 10部
- ・N,N-ジメチルホルムアミド 3部

【0135】

2) 受像層用塗布液

- ・ポリビニルブチラール 10部  
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤 0.7部  
(「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製)
- ・界面活性剤 1.0部  
(「メガファックF-176P」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 500部
- ・メタノール 20部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 50部

【0136】

小幅塗布機を用いて、白色PET支持体（「ルミラー#130E58」、東レ（株）製、厚み $100\mu\text{m}$ ）上に、上記のクッション層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション層の層厚が約 $20\mu\text{m}$ 、受像層の層厚が約 $2\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。白色PET支持体はボイド含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $116\mu\text{m}$ 、空隙率：20%）とその両面に設けた酸化チタン含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $7\mu\text{m}$ 、酸化チタン含有量：2%）との積層体（総厚み： $130\mu\text{m}$ 、比重：0.8）からなるボイド含有プラスチック支持体である。作製した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、下記のレーザー光による画像記録に用いた。

## 【0137】

得られた受像層の物性は以下のものであった。

表面粗さRaが $0.4\sim0.01\mu\text{m}$ が好ましく、具体的には $0.02\mu\text{m}$ であった。

受像層の表面のうねりが $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、具体的には $1.2\mu\text{m}$ であった。

受像層の表面のスムースター値は $23^{\circ}\text{C}$ 、55%RHで $0.5\sim50\text{mmHg}$ （ $\approx 0.0665\sim6.65\text{kPa}$ ）が好ましく、具体的には $0.8\text{mmHg}$ （ $\approx 0.11\text{kPa}$ ）であった。

受像層表面の静止摩擦係数は0.8以下が好ましく、具体的には0.37であった。

## 【0138】

（受像シート2）

受像シート1の受像層用塗布液の組成を下記組成に変更した以外は同様にして受像シートを作成した。

- ・ポリビニルアルコール 10部
- （「PVA205」、クラレ（株）製）
- ・蒸留水 500部

## 【0139】

## (受像シート 3)

受像シート 1 の受像層用塗布液の組成を下記組成に変更した以外は同様にして受像シートを作成した。

- ・塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 1 0 部  
(「ソルバイン C L」、日信化学 (株) 製)
- ・帯電防止剤 0. 7 部  
(「サンスタット 2 0 1 2 A」、三洋化成工業 (株) 製)
- ・界面活性剤 1. 0 部  
(「メガファック F - 1 7 6 P」、大日本インキ化学工業 (株) 製)
- ・n - プロピルアルコール 5 0 0 部
- ・メタノール 2 0 部
- ・1 - メトキシ - 2 - プロパノール 5 0 部

【 0 1 4 0 】

## - 転写画像の形成 -

上記した実施例 1 ~ 3 及び比較例 1, 2 の熱転写シート並びに受像シート 1 ~ 3 を用い、以下のようにして転写画像を形成した。それぞれの熱転写シートに対して組合わせる受像シートは、熱転写シートの画像形成層に含有される樹脂と同じ樹脂を使用して作成したものを選んだ。

直径 1 m m の真空セクション孔 ( 3 c m × 8 c m のエリアに 1 個の面密度) が開けられている直径 4 0 c m の回転ドラムに、受像シート ( 5 6 c m × 7 9 c m ) を巻き付け、真空吸着させた。次いで、6 1 c m × 8 4 c m に切断した熱転写シートを受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラーでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1 気圧に対して - 1 5 0 m m H g ( ≒ 8 1. 1 3 k P a ) であった。前記ドラムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長 8 0 8 n m の半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で 7 μ m のスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向 ( 主走査方向) に対して、直角方向に移動させながら ( 副走査)、積層体へレーザー画像 ( 画線) 記録を行った。レーザー照射条件は、以下の通りである。また、本実施例で使用した

レーザービームは、主走査方向に 5 列、副走査方向に 3 列の平行四辺形からなるマルチビーム 2 次元配列からなるレーザービームを使用した。

レーザーパワー	3 0 0 mW
主走査速度	5 m / 秒
副走査ピッチ	6 . 3 5 $\mu$ m

露光ドラムの直径は 3 6 0 m m 以上が好ましく、具体的には 3 8 0 m m のものを用いた。

尚、画像サイズは 5 1 5 m m  $\times$  7 2 8 m m、解像度は 2 6 0 0 d p i である。

前記レーザー記録が終了した積層体を、ドラムから取り外し、熱転写シートを受像シートから手で引き剥がしたところ、熱転写シートの画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シートから受像シートに転写されているのが確認された。

【 0 1 4 1 】

－評価－

湿度依存性

記録する環境を 2 3  $^{\circ}$  C 3 0 % R H と 2 3  $^{\circ}$  C 7 0 % R H とし、Luxel Final Proof 5600（富士写真フイルム（株）製）にて 2438dpi の解像度で 5 0 % 平網の記録を行った。記録画像の濃度を X-Rite938（X-Rite 社製）を用いて測定した。湿度による濃度差は以下の表 1 のようになる。

【 0 1 4 2 】

【表 1】

	光熱変換重合樹脂	溶剤	溶剤SP値	光熱変換物質	画像形成重合樹脂	溶剤	溶剤SP値	濃度差
実施例 1	塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	MEK	19	NK2014	ポリビニルブチラール	プロピルアルコール	24.3	0.03
実施例 2	ポリメチルメタクリレート	MEK	19	NK2014	ポリビニルブチラール	プロピルアルコール	24.3	0.03
実施例 3	塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	MEK	19	カーボンブラック	ポリビニルブチラール	プロピルアルコール	24.3	0.02
比較例 1	塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	MEK	19	NK2014	ポリビニルアルコール	蒸留水	47.9	0.09
比較例 2	ポリビニルアルコール	蒸留水	47.9	NK3261	ポリビニルブチラール	プロピルアルコール	24.3	0.12

【0143】

尚、各溶剤のSP値は、Polymer Handbook 3<sup>rd</sup> edition VII/526-539を参照し

た。

【 0 1 4 4 】

本発明の熱転写シートを用いた記録画像は、湿度による濃度差が少なく、湿度依存性に優れていることが分かる。

【 0 1 4 5 】

【発明の効果】

本発明の熱転写記録材料は、湿度による影響の受けにくく、記録時の湿度に依存せずに熱転写記録画像を得ることができる。

また、本発明の熱転写記録材料を用いたレーザー薄膜熱転写方式により、湿度による影響の少ない多色画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

レーザーを用いた薄膜熱転写による多色画像形成の機構の概略を説明する図である。

【図 2】

レーザー熱転写用記録装置の構成例を示す図である。

【符号の説明】

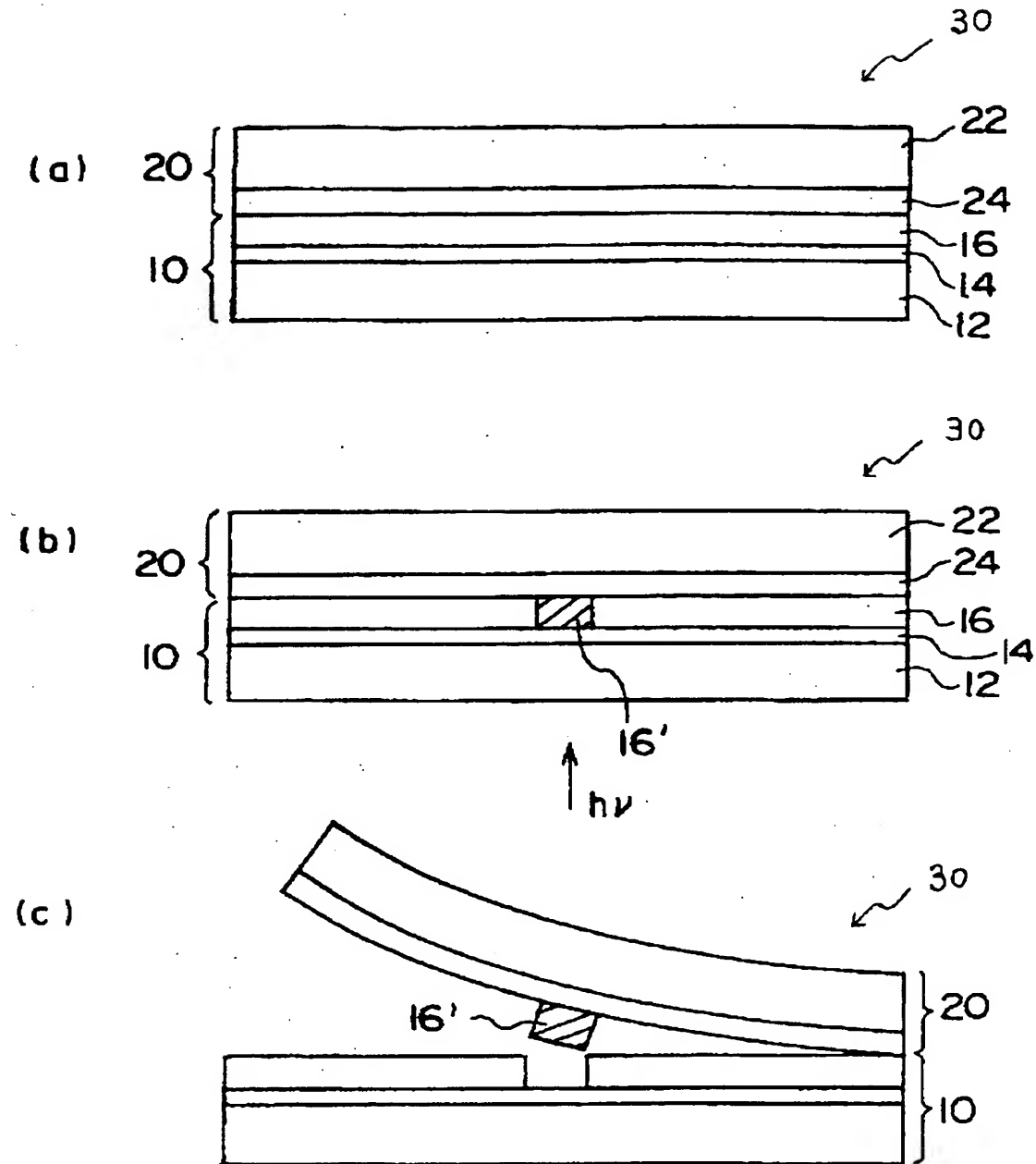
- 1 記録装置
- 2 記録ヘッド
- 3 副走査レール
- 4 記録ドラム
- 5 熱転写シートローディングユニット
- 6 受像シートロール
- 7 搬送ローラ
- 8 スクイズローラー
- 9 カッター
- 10 熱転写シート
- 10K、10C、10M、10Y 熱転写シートロール
- 12 支持体

- 1 4 光熱変換層
- 1 6 画像形成層
- 2 0 受像シート
- 2 2 受像シート用支持体
- 2 4 受像層
- 3 0 積層体
- 3 1 排出台
- 3 2 廃棄口
- 3 3 排出口
- 3 4 エアー
- 3 5 廃棄箱

【書類名】

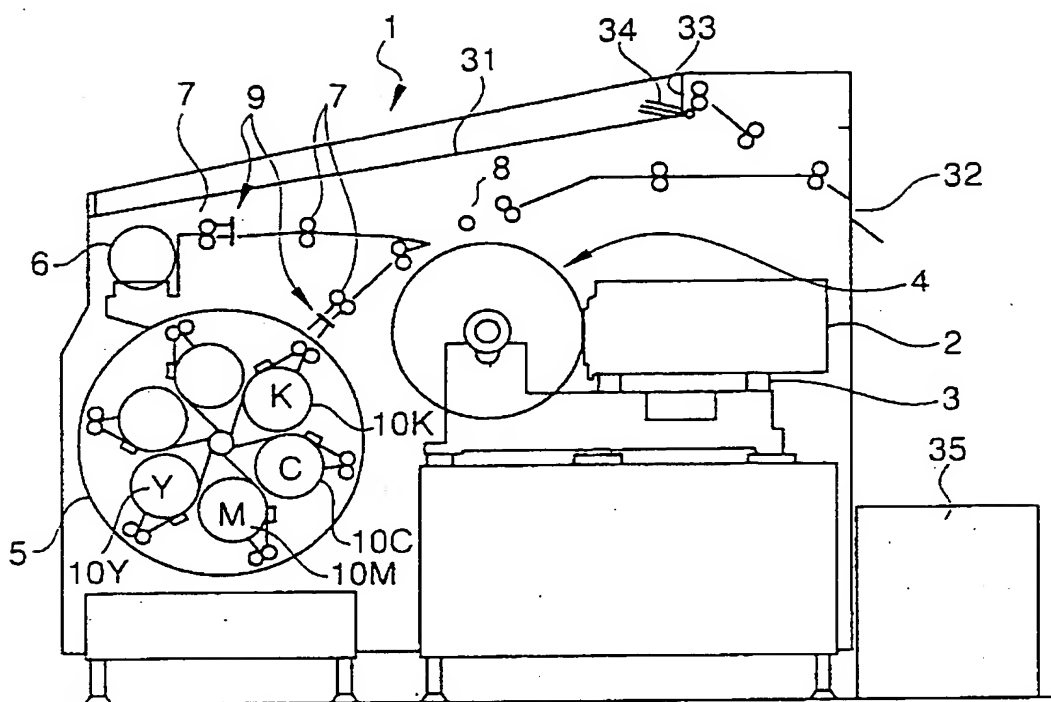
図面

【図1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、熱転写記録材料の湿度依存性を改良し、光熱変換物質、特に赤外線吸収色素が画像形成層塗布時に画像形成層へ移行するのを防止することである。

【解決手段】 支持体上に少なくとも光熱変換物質および樹脂を含有する光熱変換層と、顔料および樹脂を含有する画像形成層をこの順に有する熱転写記録材料において、光熱変換層および画像形成層中に含有される樹脂としてどちらも非水溶性の樹脂を使用することを特徴とし、2400dpi以上の高解像度の画像を記録するのに用いる熱転写記録材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社